

Search Title: 1120rb.opt User: cpaall - Richard P. Allen, N2-59
 P/N: 97-035316, Page 1 of 2, Mon Aug 31 09:03:41, VIEWED MARKED

TP 759411

97-035318/04 D15 B36 J01 (J03) METG 95,08.22 D(4-A1M, 4-B6) E(11-Q2, 31-E, 31-F4) J(1-D, 1-E2A,
 METALLGESELLSCHAFT AG *DE 19530772-C1
 95.08.22 951DB-1030772 (96.12.19) C02F 1/72, 1/30, 1/461 3-B)

Oxidative treatment of sulphite-contg. waste water - from flue gas desulphurisation, by treatment with sodium peroxo:disulphate prep'd. by electrolysis of prod. soln.

C97-011048

Addtl. Data: NEUMANN U, WILLING W, MEYER A, SCHUEMANN O, WILDNER K, THEILE W

Oxidative treatment of waste water, contg. at least 30 g/l of S-O cpds. (esp. sulphite), from a flue gas desulphurisation plant involves treating the water with a superstoichiometric amt. of Na peroxodisulphate (Na₂S₂O₈), in a reaction zone at pH at most 5 and 40-100 °C, to form sulphate. The obid. sulphate-contg. salt soln., contg. at most 20 wt. % of the oxidisable S-O cpds. present before the oxidn. treatment, is withdrawn from the reaction zone. At least part of the salt soln. is electrolysed to form Na₂S₂O₈.

ADVANTAGE

The oxidn. can be carried out simply and effectively on a large scale. Waste water with high salt content can be treated economically. The waste water may contain carbon cpds. or amido or imido cpds. as

well as the S-O cpds. Na₂S₂O₈ is an easily handled and dosed strong oxidising agent, which converts the oxidisable S-O cpds. to sulphate and C cpds. to CO₂ (i.e. environmentally harmless products).

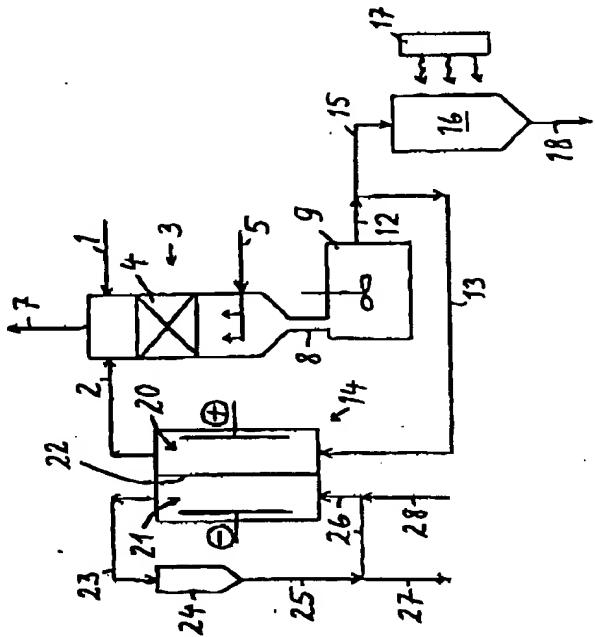
PREFERRED PROCESS

The pH of the reaction zone is at most 4. Gaseous SO₂ is removed from the soln. in or before the reaction zone. A partial stream of sulphate-contg. salt soln. from the reaction zone, contg. residual Na₂S₂O₈, is fed to a post-reaction zone, in which energy is supplied in the form of UV light, microwaves or ultrasound to give Na₂SO₄ soln. contg. at most 10 wt. % of the oxidisable S-O cpds. present before the oxidn. treatment.

EXAMPLE

The appts. shown in the fig. was used on a laboratory scale for the treatment of an aq. mother liquor from the scrubbing of flue gas by the Wellmann-Lord process. The mother liquor contained (by wt.) 4.2% Na₂SO₃, 31.0% Na₂S₂O₅, 3.6% Na₂SO₄, 2.0% Na₂S₂O₃, 3.1% Na₂S₂O₆, 0.2% NH₂SO₃Na, 1.7% NH(SO₃Na)₂ and 0.3% organic DE 19530772-C+

Search Title: 1120rb.opt User: oqaall - Richard P. Allen, N2-59
PAN: 97-035318, Page 2 of 2, Mon Aug 31 09:03:48, VIEWED MARKED



bound C. 2 lhr of the mother liquor was supplied (1) to stripping column (3) at 95 °C, together with 1 lhr of 20% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ soln. (2). 20 g/hr of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ was stripped in the column using air. The mixt. was supplied to reactor (9) at 95 °C, in which dwell time was 2 hrs. The prod. soln. (112) contained 22.8% Na_2SO_4 , 0.3% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$, 0.2% organic bound C and 1% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$; the other oxidisable S-O cpds. had been eliminated.

The soln. was then irradiated with UV in an 'Abox Ms 6-1' (RTM) reactor (16) to give an almost pure 25% Na_2SO_4 soln. contg. 12 ppm organic bound C. Part of the sulphate soln. (13) was electrolysed (14) to give $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ so ln. for supply (2) to the stripping column (3). (ACRE)

5pp999DwgN0.1/I

DE 19530772-C

DE 19530772-C

EP 0 759 411 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum oxidativen Behandeln einer wässrigen Lösung, welche pro Liter mindestens 30 g Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen, insbesondere Sulfite, enthält. Bei den Sulfiten handelt es sich neben M_2SO_3 z.B. auch um Hydrogensulfite ($MHSO_3$) und Pyrosulfite ($M_2S_2O_5$), sowie bei den S-O-Verbindungen z.B. um Thiosulfate ($M_2S_2O_3$) und Dithionite ($M_2S_2O_6$).

Wässrige Lösungen dieser Art fallen als Abwasser insbesondere beim Entschwefeln von Abgasen an. Aus DE-B-25 34 892 ist es bekannt, solche Abwasser mit Sauerstoff zu behandeln und dabei Sulfide und Sulfite in Sulfat umzuwandeln. Hierbei arbeitet man zweistufig und erzeugt zunächst bei pH-Werten über 7 mit technisch reinem Sauerstoff Thiosulfat, das dann bei pH-Werten von 0 bis 3 und bei Temperaturen zwischen 70 und 150°C ebenfalls mit technisch reinem Sauerstoff in Gegenwart von eisenhaltigen Katalysatoren vollständig zu Sulfat umgesetzt wird. Bei einem ähnlichen, in DE-A-23 35 520 beschriebenen Verfahren wird das Abwasser mit Ozon behandelt.

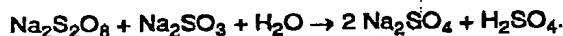
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die oxidative Behandlung der eingangs genannten wässrigen Lösungen großtechnisch auf einfache und wirkungsvolle Weise durchzuführen. Dabei sollen insbesondere Abwasser und Lösungen mit hoher Salzkonzentration auf kostengünstige Weise behandelt werden.

Erfindungsgemäß gelingt dies dadurch, daß man die Lösung in einer Reaktionszone bei einem pH-Wert von höchstens 5 mit Natriumperoxodisulfat ($Na_2S_2O_8$) in überstöchiometrischer Menge zum Erzeugen von Sulfat versetzt und aus der Reaktionszone eine sulfathaltige Salzlösung abzieht, deren Gehalt an oxidierbaren Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen höchstens noch 20 Gew.-% des Gehalts an oxidierbaren Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen in der Lösung vor der Zugabe des Natriumperoxodisulfats beträgt. In oxidierbaren Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen hat der Schwefel eine Wertigkeit kleiner 6.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren zu behandelnde Lösung kann neben den Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen auch noch Kohlenstoffverbindungen sowie Amido- und Imido-Verbindungen enthalten. Der Gehalt der wässrigen Lösung an Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen wird üblicherweise mindestens 100 g/l betragen. Das stark oxidierend wirkende Natriumperoxodisulfat, das leicht zu handhaben und gut zu dosieren ist, wandelt die S-O-Verbindungen zu Sulfat und die Kohlenstoffverbindungen zu CO_2 um, wodurch umweltfreundliche Produkte entstehen. Das Natriumperoxodisulfat hat die Struktur



Natriumperoxodisulfat setzt sich z.B. mit Natriumsulfit in folgender Weise um:



Es empfiehlt sich, die Umsetzung der Lösung mit Natriumperoxodisulfat bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 100°C und vorzugsweise bei mindestens 60°C durchzuführen. Ebenso ist es zweckmäßig, den pH-Wert in der Reaktionszone bei höchstens 4 zu halten.

Eine Weiterbildung der Erfindung besteht darin, daß man in der Reaktionszone oder vorher gasförmiges SO_2 aus der wässrigen Lösung austreibt. Hierbei kann es zweckmäßig sein, unterstützend ein Strippgas durch die Lösung zu leiten, z.B. Luft oder Inertgas oder auch Wasserdampf. Ausgetriebenes SO_2 verringert den Verbrauch an Oxidationsmittel in der Reaktionszone. Gleichzeitig kann dieses SO_2 aufgefangen und z.B. zu Schwefelsäure weiterverarbeitet werden.

In vorteilhafter Weise kann die aus der Reaktionszone kommende sulfathaltige Salzlösung mindestens teilweise in einer Elektrolyse zum Erzeugen von Natriumperoxodisulfat Verwendung finden. Die restliche sulfathaltige Salzlösung, die noch einen gewissen Gehalt an Natriumperoxodisulfat aufweist, wird zweckmäßigerweise in eine Nachreaktionszone geleitet. Dort kann man unter Zuführen von Energie in Form von ultraviolettem Licht, Mikrowellen oder Ultraschall eine nahezu reine Natrium-Sulfatlösung erzeugen, die ohne Schwierigkeiten umweltverträglich beseitigt werden kann.

Beim Verfahren der Erfindung ist es von Vorteil, daß man das Oxidationsmittel in Form einer Lösung zugibt, die einfach dosierbar ist. Gleichzeitig vermeidet man das Entstehen von H_2S und Schwefel-Ausfällungen. Das Verfahren ist deshalb besonders gut großtechnisch zum Aufarbeiten von sulfithaltigen Abwässern aus Rauchgas-Entschwefelungsanlagen geeignet.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Die Zeichnung zeigt ein Fließschema des Verfahrens.

Die zu behandelnde wässrige Lösung, die erhebliche Mengen an Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen enthält, wird in der Leitung (1) herangeführt und zusammen mit einer Natriumperoxodisulfat-Lösung aus der Leitung (2) einer Strippkolonne (3) aufgegeben. Die Kolonne (3) enthält eine Schicht (4) aus Füllkörpern, um den Gas-Flüssigkeits-Kontakt zu intensivieren. In den unteren Bereich der Kolonne (3) wird durch die Leitung (5) ein gas- oder dampfförmiges Strippmedium, z.B. Luft, eingeleitet. Auf diese Weise wird aus dem herabrieselnden Flüssigkeitsgemisch SO_2 abgetrieben, das in der Leitung (7) abgezogen wird.

Die Natriumperoxodisulfat enthaltende Lösung gelangt durch den Kanal (8) in die Reaktionszone (9), wo die oxida-

EP 0 759 411 A1

die Zellanspannung beträgt 6,5 V, die Kathode jeder Zelle hat eine wirksame Fläche von 1000 cm² und die Anode von 300 cm². Die beiden Anodenkammern (20) werden nacheinander von Anolyten durchströmt, wobei die der zuerst durchströmten Kammer zugeführte wäßrige Lösung pro Liter 320 g Natriumsulfat, 98 g Schwefelsäure und 0,5 g Natriumthiocyanat enthält. 5,5 l/h dieser Lösung werden durch die Anodenkammern geleitet; die abgezogene Anolytlösung enthält pro Liter 182 g Natriumperoxodisulfat und 63 g Schwefelsäure; sie ist für das Einleiten durch die Leitung (2) in die Strippkolonne (3) geeignet.

Die Kathodenkammern (21) der beiden Zellen werden parallel von einem im Kreislauf geführten alkalischen Elektrolyten durchströmt. Durch Zudosieren von Wasser wird eine NaOH-Konzentration von 200 g/l aufrechterhalten, ein Teilstrom dieser Natronlauge wird durch die Leitung (27) abgezogen.

10

Patentansprüche

1. Verfahren zum oxidativen Behandeln einer wäßrigen Lösung, welche pro Liter mindestens 30 g Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen, insbesondere Sulfite, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösung in einer Reaktionszone bei einem pH-Wert von höchstens 5 mit Natriumperoxodisulfat (Na₂S₂O₈) in Überstöchiometrischer Menge zum Erzeugen von Sulfat versetzt und aus der Reaktionszone eine sulfathaltige Salzlösung abzieht, deren Gehalt an oxidierbaren Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen höchstens noch 20 Gew.-% des Gehalts an oxidierbaren Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen in der Lösung vor der Zugabe des Natriumperoxodisulfats beträgt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperaturen in der Reaktionszone im Bereich von 40 bis 100°C hält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert in der Reaktionszone bei höchstens 4 hält.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Reaktionszone oder vorher gasförmiges SO₂ aus der Lösung austreibt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die sulfathaltige Salzlösung mindestens teilweise in eine Elektrolyse zum Erzeugen von Natriumperoxodisulfat leitet.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die sulfathaltige Salzlösung, die restliches Natriumperoxodisulfat enthält, in eine Nachreaktionszone leitet, wobei man unter Zuführen von Energie in Form von ultraviolettem Licht, Mikrowellen oder Ultraschall eine Natrium-Sulfatlösung erhält, deren Gehalt an oxidierbaren Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen höchstens 10 Gew.-% des Gehalts an S-O-Verbindungen in der Reaktionszone zugeführten Lösung beträgt.

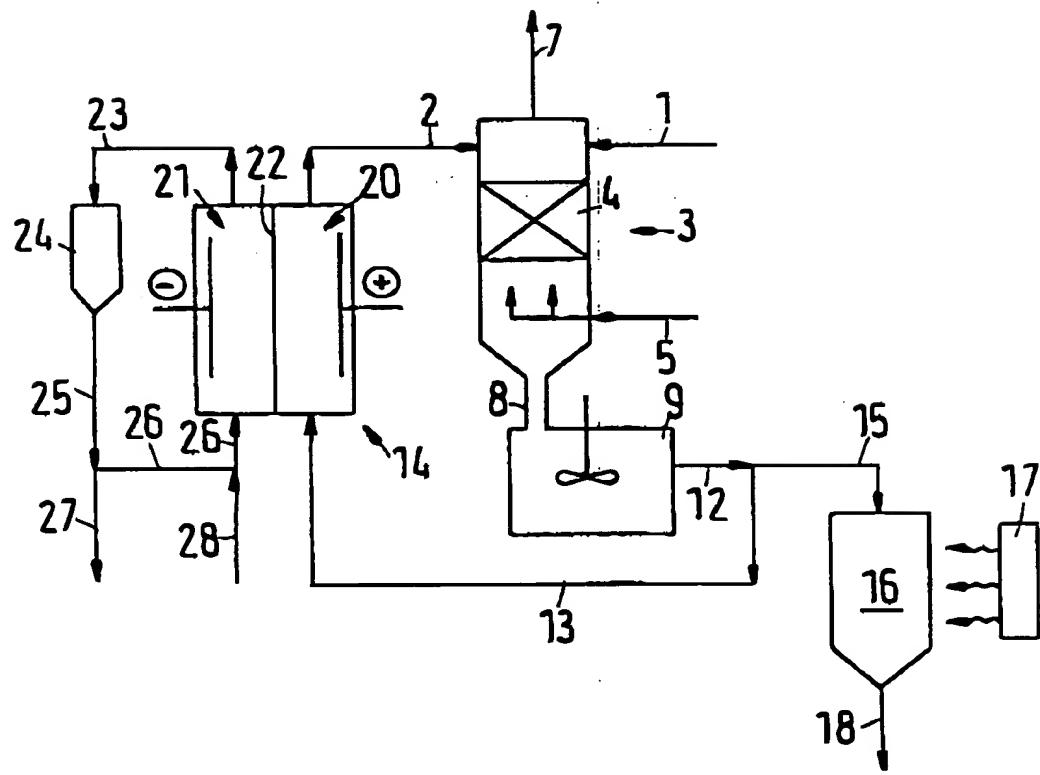
40

45

50

55

EP 0 759 411 A1



THIS PAGE BLANK (USPTO)